

PAT-NO: JP406271684A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06271684 A

TITLE: INTEGRALLY MOLDED ARTICLE OF ABS RESIN AND
SILICONE RUBBER AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: September 27, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIYUDOU, SHIGEKI
FUJIKI, HIRONAO
MATSUDA, AKIRA
TOMARU, KAZUHIKO
SHIMAMOTO, NOBORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHIN ETSU CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05086811

APPL-DATE: March 22, 1993

INT-CL (IPC): C08J005/12, C08J007/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject molded article having excellent adhesivity and mold-releasability and useful for electric and electronic parts, etc., by contacting a specific addition-type silicone rubber composition to an ABS resin, etc., and curing at a prescribed temperature.

CONSTITUTION: An ABS resin or a composition containing the resin is brought into contact with an addition-type silicone rubber composition containing (i) an organopolysiloxane containing alkenyl group, (ii) an organohydrogenpolysiloxane having ≥ 2 hydrogen atoms directly

bonded to
silicon atom in one molecule, (iii) a catalyst for addition reaction
and (iv)
one or more compounds selected from the compounds of formula I to
formula III
[A is univalent group and B is bivalent group; each group A and B
contains one
or more hydrogen atoms directly bonded to silicon atom; D is
(CR<SP>1</SP>R<SP>2</SP>). bond (R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> are H
or
univalent hydrocarbon group; is 2-30); E and F are
(CR<SP>1</SP>R<SP>2</SP>)<SB>n</SB>-R<SP>3</SP> bond (R<SP>3</SP> is
R<SP>1</SP>; (m is 1-30); [x is 0 or positive number]. The silicone
rubber
composition is cured at a temperature lower than the softening
temperature of
the ABS resin or the composition containing the ABS resin to obtain
the
objective molded article.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271684

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 J 5/12

7/04

// C 0 8 L 55:02

83:00

識別記号

C E R

C E R F

庁内整理番号

9267-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平5-86811

(22)出願日

平成5年(1993)3月22日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 首藤 重揮

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 藤木 弘直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

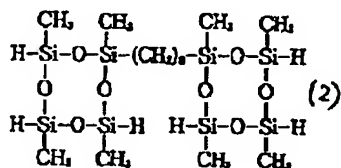
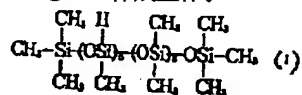
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体及びその製造方法

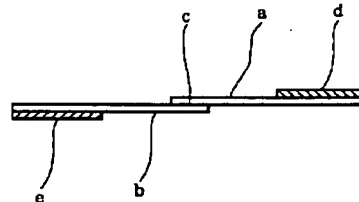
(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物に下記式(1)、(2)等の化合物を含有する付加型シリコンゴムが一体化されてなることを特徴とするABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体。

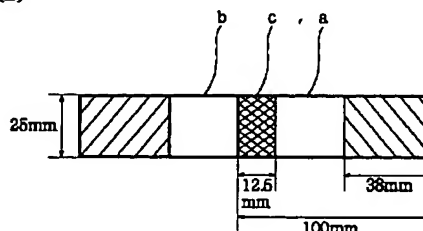


【効果】 ABS樹脂とシリコンゴムとが強固に接着した成型体であって、電気、電子、自動車、精密機器等の部品に有効に使用され、ABS樹脂とシリコンゴムとの特性をそれぞれ有効に発揮させることができる。

(A)



(B)



a: ABS樹脂試験片
b: シリコン組成物の硬化物
c: 接着部分
d, e: 支持体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物に下記一般式(I)、(II)及び(III)から選ばれる*



(但し、式中A、Bは、それぞれ珪素原子に直結した水素原子を少なくとも1個有し、他の置換基がある場合、該他の置換基が炭素数1~8の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であるシラン又はシロキサン結合を示し、Aは一価の基、Bは二価の基である。Dは、 $-(CR^1R^2)_n-$ 結合(R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 n は2~30の整数である)を示し、E、Fはそれぞれ $-(CR^1R^2)_m-R^3$ 結合(R^1 、 R^2 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は水素原子又は炭素数1~10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 m は1~30の整数である)を示し、 x は0又は正数である。)

【請求項2】 ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物に、

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、

(b) 珪素原子に直結した水素原子を一分子中に少なくとも2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(c) 付加反応用触媒

(d) 請求項1記載の一般式(I)、(II)及び(III)から選ばれる1種又は2種以上の化合物

を含有する付加型シリコンゴム組成物を接触させ、次いでABS樹脂又は該樹脂を含む組成物の軟化温度より低い温度で上記シリコンゴム組成物を硬化することを特徴とするABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体の製造方法。

【請求項3】 ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物の成形及びこの成形物に対するシリコンゴム組成物の接触を射出成形により行うことを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気、電子、自動車、精密機器の分野で有用なABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、付加硬化型シリコンゴムと有機樹脂を接着させる方法は数多く提案されている。例えば成形樹脂表面にプライマーを塗布しその上から未硬化のシリコンゴム組成物を塗布硬化させ接着する方法や自己接着性シリコンゴム組成物を成形樹脂の上から硬化させる方法が知られている。また、この自己接着性シリコンゴム組成物については、特にその接着成分を骨子とする提案が数多くなされている。

2

*1種又は2種以上の化合物を含有する付加型シリコンゴムが一体化されてなることを特徴とするABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体。

(I)

(II)

(III)

※【0003】更に、有機樹脂側に珪素原子に直結した水素原子を30モル%以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを添加し、付加硬化型シリコンゴムと接着させる試み(特公平2-34311号公報)、有機樹脂へのシリコンゴムの物理的な嵌合方法による一体化(特公昭63-45292号公報)、脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂にシリコンゴムを接着一体化させる方法(特開昭63-183843号公報)なども提案されている。

【0004】しかしながら、プライマーを用いて接着させる方法は、いったん成形した樹脂成形物を金型等より取り出しプライマーを塗布するという手間がかかる。一方、自己接着性樹脂組成物を成形樹脂に塗布して硬化させる方法は、金型を用いて樹脂及びシリコンゴムを成形する場合にはシリコンゴム自身が金型に接着するという大きい難点がある。

【0005】また、上記提案のうちオルガノハイドロジェンポリシロキサンをオレフィン樹脂等の有機樹脂に添加する方法は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを添加するため有機樹脂自体の特性に変化を生じ、その樹脂本来の特性を得ることが困難となる場合がある。また、物理的な嵌合により一体化させる方法は逆に物理的な力により嵌合がはずれるというおそれがある。更に、脂肪族不飽和基と珪素原子結合加水分解性基を有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂を用いる方法は付加硬化型シリコンゴムの一体化にプライマーが必要であるという難点を有する。

【0006】一方、近年シリコンゴムの持つ耐熱性、耐候性、電気特性等においての高い信頼性が認識され、電気電子分野、自動車分野などでその用途が広がりつつあり、ABS樹脂に対してもシリコンゴムとの強固に接着した一体成型物の供給が望まれていた。

【0007】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、シリコンゴムがABS樹脂に対して十分な接着力を持って強固に一体化されたABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体及びその製造方法を提供することを目的とする。

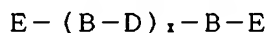
【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物に接着、一体化されるシリコンゴムを、下記一般式(I)、(II)及び(III)

※50 I)で示される1種又は2種以上の化合物を含有する付

3

加型シリコンゴム組成物を用い、該組成物を硬化して得られた付加型シリコンゴムとすることにより、従来は付加硬化型シリコンゴム組成物の接着力が低く、あるいは短時間に接着できなかったABS樹脂に対して十分実用に耐える接着力を有するシリコンゴムの一体成型体が得られると共に、射出成形方法を用いてABS樹脂に対し短時間の硬化条件で良く接着し、しかもシリコンゴム自身は成形金型から十分な実用性をもって剥離するといういまだかつてないABS樹脂/シリコンゴム*



(但し、式中A, Bは、それぞれ珪素原子に直結した水素原子を少なくとも1個有し、他の置換基がある場合、該他の置換基が炭素数1~8の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であるシラン又はシロキサン結合を示し、Aは一価の基、Bは二価の基である。Dは、 $-(CR^1R^2)_n-$ 結合(R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、nは2~30の整数である)を示し、E, Fはそれぞれ $-(CR^1R^2)_m-R^3$ 結合(R^1, R^2 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は水素原子又は炭素数1~10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、mは1~30の正数である)を示し、xは0又は整数である。)、及び

(2) ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物に、

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、

(b) 珪素原子に直結した水素原子を一分子中に少なくとも2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(c) 付加反応用触媒

(d) 上記一般式(I), (II)及び(III)から選ばれる1種又は2種以上の化合物

を含有する付加型シリコンゴム組成物を接触させ、次いでABS樹脂又は該樹脂を含む組成物の軟化温度より低い温度で上記シリコンゴム組成物を硬化することを特徴とするABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体の製造方法を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明に用いるABS樹脂はアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンを共重合させて製造する従来公知のものでよく、通常の市販品が使用できる。市販製品の例としては日本合成ゴム(株)製JSR、東洋レーヨン(株)製トヨラック、三菱レーヨン(株)製ダイヤベツト、ダイセル化学工業(株)製セビアン等を挙げることができる。また、ABS樹脂を含む組成物として、ABS樹脂とポリカーボネイト樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂等とのポリマーアロイなどを使用することができる。

【0012】次に、ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物と一体化させるシリコンゴムは、付加型シリコンゴム※50

4

*ムの一様成型体が見出されたものである。

【0009】従って、本発明は、

(1) ABS樹脂又は該樹脂を含む組成物に下記一般式(I), (II)及び(III)から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する付加型シリコンゴムが一体化されてなることを特徴とするABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体。

【0010】

(I)

(II)

(III)

※ムであるが、このシリコンゴムは

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン

(b) 珪素原子に直結した水素原子を一分子中に少なくとも2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(c) 付加反応用触媒

(d) 後述する一般式(I), (II)及び(III)から選択される1種又はそれ以上の化合物

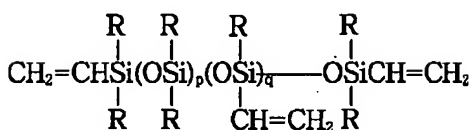
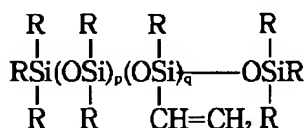
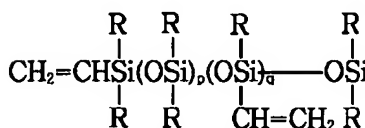
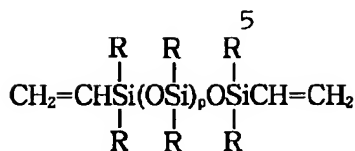
を含有するシリコンゴム組成物の硬化物とすることができる。

【0013】ここで、(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、通常付加硬化型シリコンゴム組成物の主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンを用いることができ、常温で100~100,000cPの粘度を有するものが好ましく、一般式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で示されるものを挙げるができる。この式中、Rは置換又は非置換の一価炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~8の一価炭化水素基である。具体的にはメチル、エチル、プロピル等の飽和炭化水素基、ビニル、プロペニル、ブテニル等の不飽和炭化水素基、フェニル、キシリル等のアリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水素基などが挙げられる。上記一価炭化水素基は互いに異なっているが同一であってもよいが、分子中にアルケニル基を含んでいることが必要である。この場合、アルケニル基の量はR中0.001~10モル%、特に0.1~1モル%であることが好ましい。aは1.9~2.4の範囲であり、このオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、 $RSiO_{3/2}$ 単位或いは $RSiO_{4/2}$ 単位を含んだ分岐状であってもよい。珪素原子の置換基は、基本的には上記のいずれであってもよいが、アルケニル基としては好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が望ましい。このようなオルガノポリシロキサンとしては、下記のもの

を例示することができる。

【0014】

【化1】



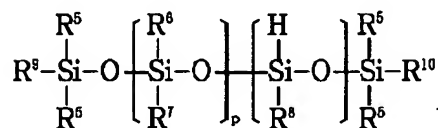
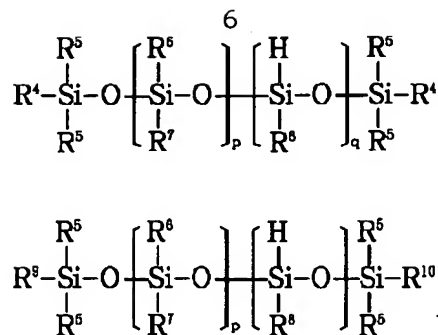
(Rは上記と同様の意味を示し(但し、脂肪族不飽和基は除く)、p、qはp=100~5000、p+q=100~5000、p/(p+q)=0.001~0.1である。)

【0015】このオルガノポリシロキサンは、当業者にとって公知の方法によって製造することができる。例えばオルガノポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0016】次に、(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは(a)成分と反応し、架橋剤として作用するものであり、その分子構造は後述する(d)成分と相違する点を除けば特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造等各種のものが使用可能であるが、一分子中に少なくとも2個以上の珪素原子に直結結合した水素原子を含むものとすることが必要である。この化合物の水素以外の珪素原子に結合する置換基は(a)成分のオルガノポリシロキサンにおける置換基と同様であり、このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして下記のものを挙げることができる。

【0017】

【化2】



- 10 【0018】式中、R⁴は水酸基又は炭素数3以下の一価炭化水素基、R⁵~R⁸は炭素数8以下の一価炭化水素基、R⁹、R¹⁰は一方がビニル基又はアリル基であり、他方がビニル基又はアリル基又は炭素数3以下の一価炭化水素基を示し、pは0又は100以下の正の整数、qは3以上又は100以下の正の整数である。

【0019】この(b)成分の添加量は、(a)成分に含まれるアルケニル基1個に対して0.4~5等量とする量であり、好ましくは0.8~2の範囲とされる。

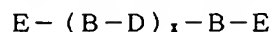
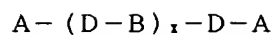
0.4等量より少ない場合は、架橋密度が低くなりすぎ硬化したシリコンゴムの耐熱性に悪影響を与える場合が生じる。また、5等量より多い場合には脱水素反応による発泡の問題が生じたり、やはり耐熱性に悪影響を与えるおそれが生じる。

【0020】このものは当業者にとって公知の製造方法によって得ることが可能である。ごく一般的な製造方法を挙げると、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン或いは1, 1'-ジハイドロ-2, 2', 3, 3'-テトラメチルジシロキサン単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0021】本発明に使用される(c)成分の付加反応用触媒は、白金や白金族化合物などを挙げることができる。これらは、前記した(a)成分と(b)成分との付加硬化反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものであるが、これは当業者において公知とされるものでよい。従って、これには白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類等との錯体などが例示される。また、ロジウム錯体などを使用することもできる。なお、この添加量は希望する硬化速度に応じて適宜増減すればよいが、通常は全成分に対して白金量又はロジウム量で0.1~1000ppm、好ましくは1~200ppmの範囲である。

【0022】本発明に使用される(d)成分は、下記一般式(I)、(II)及び(III)から選ばれる1種又は2種以上の化合物である。

7



8



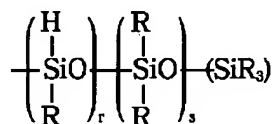
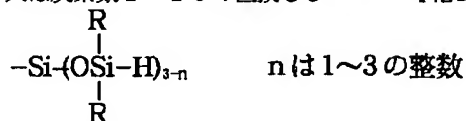
(但し、式中A, Bは、それぞれ珪素原子に直結した水素原子を少なくとも1個有し、他の置換基がある場合、該他の置換基が炭素数1～8の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であるシラン又はシロキサン結合を示し、Aは一価の基、Bは二価の基である。Dは、 $-(CR^1R^2)_n$ -結合(R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子又は炭素数1～10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 n は2～30の整数である)を示し、E, Fはそれぞれ $-(CR^1R^2)_m-R^3$ 結合(R^1, R^2 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の置換もし *

*くは非置換の一価炭化水素基、 m は1～30の整数である)を示し、 x は0又は正数である。)

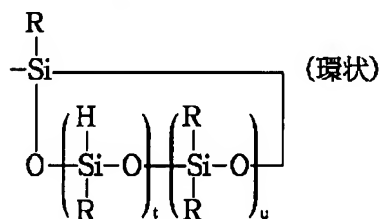
【0023】この場合、置換もしくは非置換の一価炭化水素基としては、置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、上述したRと同様のものを例示することができる。なお、上記Aの一価の基の具体的な例としては、下記のを挙げる事ができる。

【0024】

【化3】



r は正の整数、 s は0又は正の整数で、かつ $1 \leq r+s \leq 200$



t は正の整数、 u は0又は正の整数で、かつ $2 \leq t+u \leq 50$

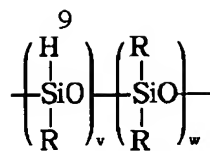
(式中Rは炭素数1～8の置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す。)

※は、下記のを挙げる事ができる。

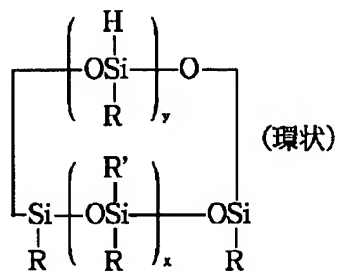
【0026】

【0025】また、Bの二価の基の具体的な例として ※

【化4】



vは正の整数、wは0又は正の整数で、かつ $1 \leq v + w \leq 200$



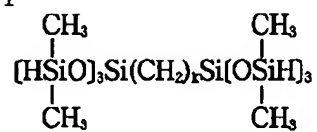
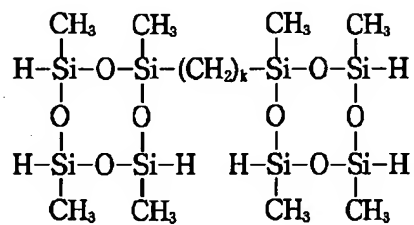
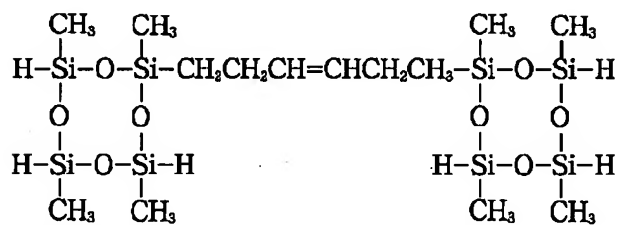
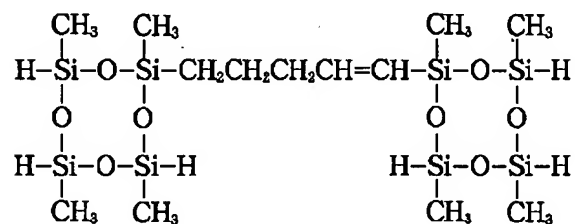
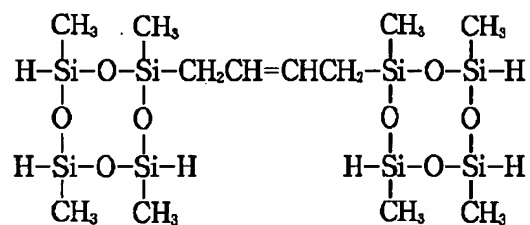
xは0又は正の整数、yは正の整数で、かつ $2 \leq x + y \leq 10$

(式中Rは前記と同じ、R'は水酸基又は炭素数1～8のものを例示することができる。
の一価炭化水素基を示す。) 【0028】

【0027】具体的には、式(I)の化合物として下記* 【化5】

11

12

 $k = 2 \sim 30$  $k = 2 \sim 30$ 

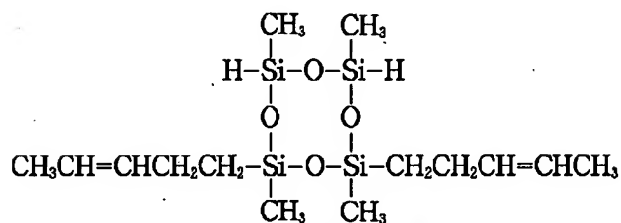
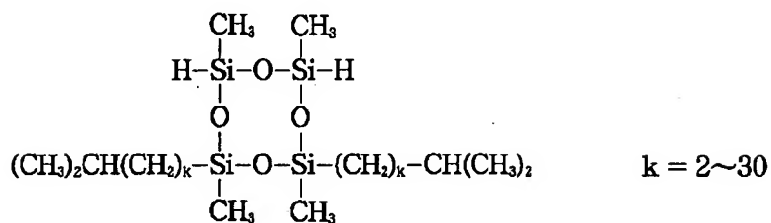
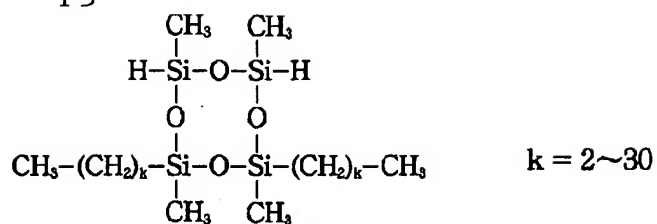
【0029】また、式(II)の化合物としては下記の
ものが例示される。

* 【0030】

* 【化6】

13

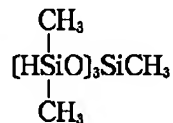
14



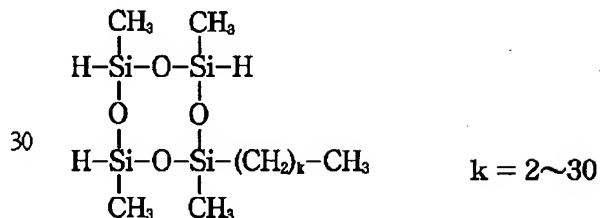
【0031】更に、式(III)の化合物としては下記
のものが例示される。

【0032】

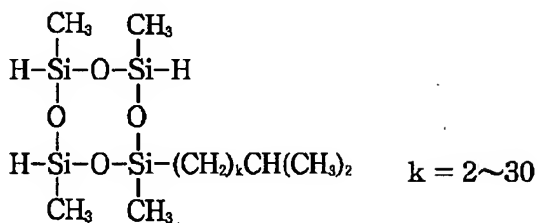
【化7】



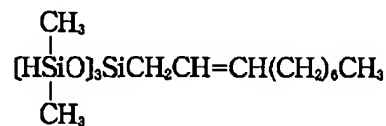
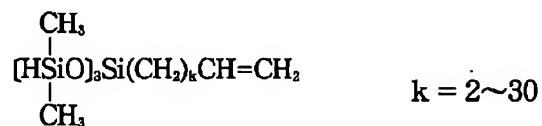
*



30



40



50

15

【0033】なお、(d)成分の配合量は(a)成分100重量部に対して0.05~10重量部とすることが好ましい。

【0034】本発明においてシリコンゴムに物理的強度が必要な場合には、微粉状シリカを配合することができる。この場合、比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である微粉状シリカが有用である。

【0035】このような微粉状シリカの例示としては、親水性のシリカとして、Aerosil 130, 200, 300 (日本アエロジル社、Degussa社製)、Cabosil MS-5, MS-7 (Cabot社製)、Rheosil QS-102, 103 (徳山曹達社製)、Nipsil LP (日本シリカ社製)等が挙げられる。また、疎水性シリカとしては、Aerosil R-812, R-812S, R-972, R-974 (Degussa社製)、Rheosil MT-10 (徳山曹達社製)、Nipsil SSシリーズ (日本シリカ社製)等が挙げられる。

【0036】更に、上記シリコン組成物を用いる場合、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物などを配合しても差し支えない。

【0037】更に、石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤等の添加も可能である。

【0038】このような組成からなる未硬化シリコンゴム組成物をABS樹脂又は該樹脂を含む組成物の上に一体化成形する方法としては、予め成形されたABS樹脂の上に未硬化の付加型シリコンゴム組成物を所望の形状にして乗せ、ABS樹脂の熔融する温度以下の温度で加熱する方法(金型、コーティング、ディッピング等)、予め成形されたABS樹脂の上に未硬化の付加型シリコンゴム組成物を乗せ、ABS樹脂の熔融する温度以下の温度で加熱、圧縮する方法、射出成形機によりABS樹脂を金型に先に射出成形し、次いで該金型内に付加型シリコンゴム組成物を加熱射出する方法等が挙げられる。

【0039】この場合、ABS樹脂の成形体を製造する方法としては、通常の熱可塑性樹脂の成形加工法が適用される。このような方法の一例として、例えば上記ABS樹脂をペレット化し、ABS樹脂の軟化点以上に加熱された成形金型へ注入し、次いで金型をABS樹脂の軟化点以下に冷却する公知の方法が便利である。一般に射

16

出成形機、トランスファ成形機とされている機器の使用が可能である。なお、ABS樹脂成形体上に形成されるシリコンゴム組成物は、未硬化の状態で液状、パテ状、ペースト状のいずれでもよいが、成形の容易さから当業者によって液状シリコンゴムと呼ばれている液状もしくはペースト状のものを用いることが望ましい。

【0040】

【発明の効果】本発明のABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体は、ABS樹脂又は該樹脂を含有する組成物を使用すると共に、上記一般式(I)、(II)及び(III)の化合物の1種又は2種以上を含有する付加型シリコンゴムを積層、接着、一体化するようにしたもので、ABS樹脂とシリコンゴムとが強固に接着した成型体を得ることができる。このため、この成型体は、電気、電子、自動車、精密機器等の部品に有効に使用され、ABS樹脂とシリコンゴムとの特性をそれぞれ有効に発揮させることができる。

【0041】また、本発明の製造方法によれば、かかるABS樹脂とシリコンゴムとの一体成型体を簡単かつ確実に製造でき、特にABS樹脂又は該樹脂を含む組成物の成形物の成形及びこの成形物に対するシリコンゴム組成物の接触を射出成形により行うことを可能にすると共に、この場合(d)成分の化合物を用いるようにすれば、脱型に際し、シリコンゴムがスムーズに金型から剥離するもので、金型に付着し難いものである。

【0042】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限されるものではない。

【0043】〔実施例1〕

接着性シリコンゴム組成物の調製

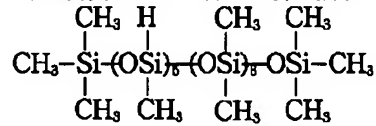
両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された 25°C での粘度が $10,000$ センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、比表面積が $300\text{cm}^2/\text{g}$ である煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、 150°C に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温迄冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された 25°C での粘度が $10,000$ センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部及び下記式(1)で表わされる常温での粘度が約 10 センチポイズであるハイドロジェンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基 $[-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}-]$ を5モル%含有する常温での粘度が $1,000$ センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコールを0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として 50ppm 添加し、均一になるまでよく混合し、液状付加硬化型シリコンゴム組成物(A)を

17

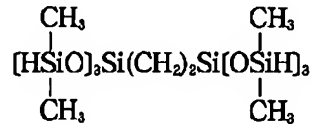
得た。

【0044】次に、熱可塑性樹脂用射出成形機に、ABS樹脂（ダイセル化学工業（株）製、セビアンV500）を導入し、220℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し、厚み2mm、幅25mm、長さ100mmのシートを数枚得た。なお、射出条件は、射出時間6秒、冷却時間30秒、射出圧力1000kg/cm²、型締圧力35ton、キャビティ温度60℃であった。

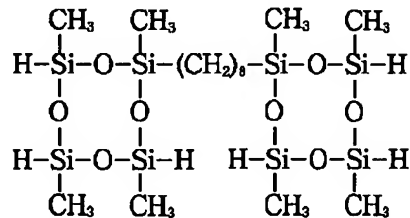
【0045】次に、作成したシート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り*



... (1)



... (2)



... (3)

【0047】〔比較例1〕実施例1と同様の射出成形条件で、ABS樹脂厚み2mm、幅25mm、長さ100mmのシートを数枚得た。作成したシートに前記化合物（2）及び（3）を添加しない液状付加型シリコーンゴム組成物（A）を100℃恒温槽にて8分加熱して硬化※

* 剪断接着試験片作成治具に固定し、前記液状付加硬化型シリコーンゴム組成物（A）100重量部に化学構造式が下記式（2）又は（3）で示される化合物をそれぞれ1及び2重量部添加した組成物を調製した。これらの組成物を同治具に適量流し込み、100℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表1に示す。

【0046】

【化8】

※させ、図1の接着試験片を作成し、接着性を調べた。その結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

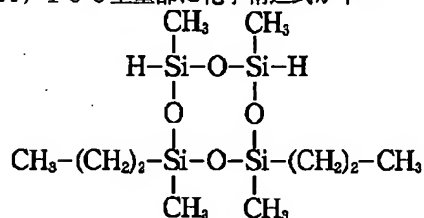
19

20

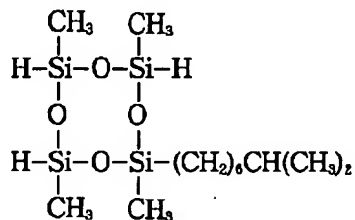
		実 施 例 1				比較例1
接 着 成 分 (重 量 部)	(2)	1				
	(2)		2			
	(3)			1		
	(3)				2	
クロムメッキ金属		剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	
ニッケルメッキ金属		剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	
ア ル ミ 合 金		剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	
A B S 樹 脂		接 着	接 着	接 着	接 着	
A B S 樹 脂						剥 離

【0049】〔実施例2〕実施例1と同一樹脂、同一射出成形方法及び条件にて、ABS樹脂シート（厚み2mm、幅25mm、長さ100mm）数枚を得た。

【0050】次に、作成したシート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金を引っ張り剪断接着試験片作成治具に固定し、前記液状付加型シリコンゴム組成物（A）100重量部に化学構造式が下*



... (4)



... (5)

【0052】〔比較例2〕実施例1と同様の射出成形条件で、ABS樹脂厚み2mm、幅25mm、長さ100mmのシートを数枚得た。作成したシートに前記化合物（4）及び（5）を添加しない液状付加型シリコンゴム組成物（A）を100℃恒温槽にて8分加熱して硬化※

20* 記式（4）又は（5）で表わされる化合物をそれぞれ1及び2重量部添加した組成物を調製した。これらの組成物を同治具に適量流し込み、100℃恒温槽にて8分加熱して硬化させた。このようにして得られた図1の試験片を用いて、接着性を調べた。その結果を表2に示す。

【0051】

【化9】

※させ、図1の接着試験片を作成し、接着性を調べた。その結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

21

22

		実 施 例 2				比較例2
接 着 成 分 (重 量 部)	(4)	1				
	(4)		2			
	(5)			1		
	(5)				2	
クロムメッキ金属		剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	
ニッケルメッキ金属		剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	
ア ル ミ 合 金		剥 離	剥 離	剥 離	剥 離	
A B S 樹 脂		接 着	接 着	接 着	接 着	
A B S 樹 脂						剥 離

【0054】〔実施例3〕この実施例において使用した成形機は2基の射出装置を備えた2色射出成形装置であり、図2に示すように、射出装置のノズル部(1)及び(2)が金型(3)、(4)のキャビティ部(5)、(6)に連結する。ノズル部(1)は金型パーティングラインから、ノズル部(2)は、金型右側面中央部から射出する。また、使用した金型は、左側金型片(3)と右側金型片(4)とからなり、それぞれの相対向する面の2箇所には成形凹部が形成されており、該各成形凹部により図2に示したようにキャビティ部(5)及び(6)が形成されている(図2参照)。

【0055】まず、ABS樹脂(日本合成ゴム(株)製、JSR ABS15)を該射出成形装置に投入し、220℃にて熔融し、ノズル部(1)からキャビティ部(5)に射出し、樹脂シート成形体(7)を形成させた。その条件は、射出時間6秒、冷却時間35秒、キャビティ部(5)及び左側金型片(3)の温度は70℃であった(図3参照)。

【0056】次に、右側の金型片(4)を外し、型開きを行うと共に、左側の金型片(3)の凹部に樹脂シート成形体(7)を保持したまま金型片(3)を180°回転させ、右側の金型片(4)を合わせて再び型締めし、シリコンゴムシート成形体形成用のキャビティ部を樹脂シート成形体(7)に形成された面と金型片(4)の成形凹部面とで形成せしめた(図4参照)。

【0057】この状態で射出装置のノズル部(2)から樹脂シート成形体(7)に形成された面に液状付加型シリコンゴム組成物(A)100重量部に実施例2で用いた(3)及び(4)の化合物を0.5及び1重量部添加した組成物を射出し、ゴムシート成形体(8)を形成させた。その条件は射出時間6秒、硬化時間100秒、*50

20*左側金型片(3)の温度は60℃、右側金型片(4)の温度は100℃であった(図5参照)。

【0058】以上の製造工程によって図6に示すような樹脂シートとゴムシートからなる複合体(幅が2.5mm、長さが15cm及び厚みが2mm、樹脂とシリコンゴムは同寸)を得た。実施例2で用いた(3)及び(4)の化合物を0.5及び1重量部添加した組成物の複合体はいずれも強固に接着したものであり、寸法精度、生産性が良好であった。また、クロムメッキされた炭素鋼製金型とゴムシートは全て容易に剥離した。

30 【0059】〔比較例3〕前記化合物(3)及び(4)を添加しない液状付加型シリコンゴム組成物(A)を用い、実施例3と同様の射出成形方法及び条件で図6の複合体を作成し、接着性を調べたが、樹脂とシリコンゴムは容易に剥離した。

【図面の簡単な説明】

【図1】接着試験片を示し、(A)は正面図、(B)は平面図である。

【図2】本発明の成型体の成形に使用した射出成形機の概略断面図である。

40 【図3】同成形機にポリプロピレン系樹脂を射出成形した状態の概略断面図である。

【図4】同成形機において、金型部分を反転した状態の概略断面図である。

【図5】同状態においてシリコンゴム組成物を射出成形した状態の概略断面図である。

【図6】図5の操作後に得られた成型体の斜視図である。

【符号の説明】

1 ノズル部

2 ノズル部

23

24

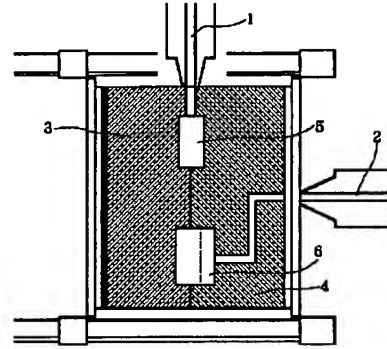
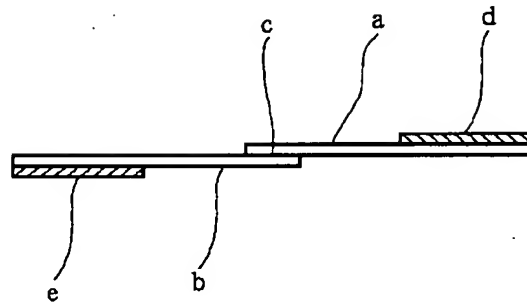
- 3 金型片
4 金型片
5 キャビティ部

- 6 キャビティ部
7 ABS樹脂シート成形物
8 シリコンゴムシート成形物

【図1】

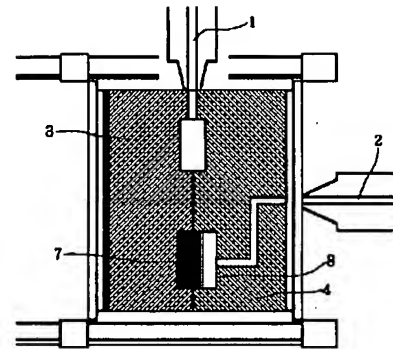
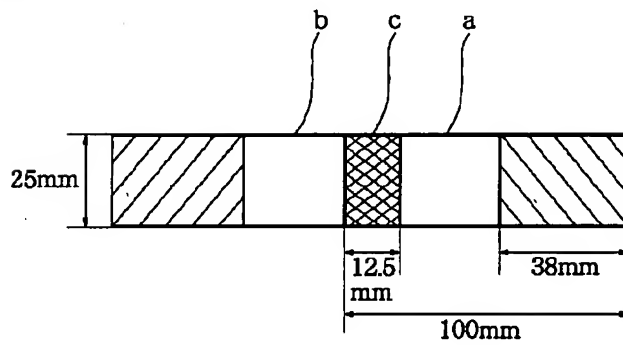
【図2】

(A)



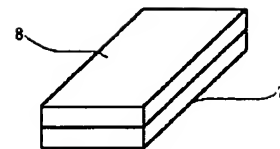
【図5】

(B)



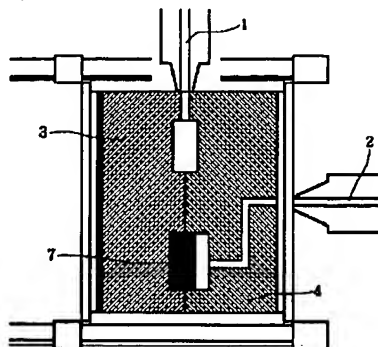
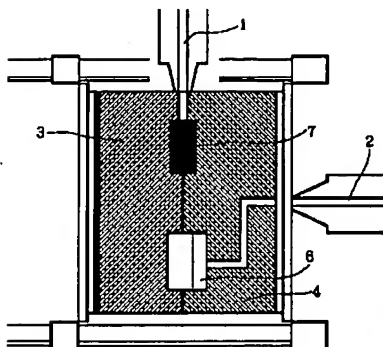
【図6】

- a: ABS樹脂試験片
b: シリコン組成物の硬化物
c: 接着部分
d, e: 支持体



【図3】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 松田 晃
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 都丸 一彦
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 島本 登
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内